

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10062414 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 03 . 98**

(51) Int. Cl

G01N 33/497
G01N 30/88

(21) Application number: **08231372**

(71) Applicant: **SUZUKI MOTOR
CORP TAKENAKA AKIRA**

(22) Date of filing: **13 . 08 . 96**

(72) Inventor: **YANAGIDA AKIRA
TAKENAKA AKIRA**

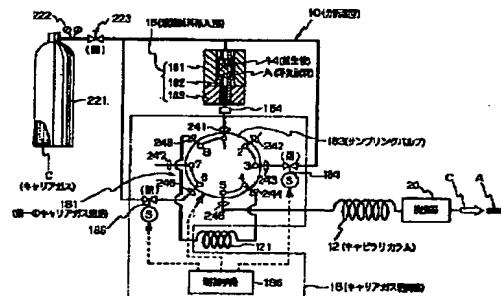
**(54) APPARATUS FOR ANALYZING DIMETHYL
SULFIDE OR ISOPRENE IN EXHALATION AND
METHOD THEREFOR**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To analyze even a low conc. component only slightly contained in exhalation by separating the exhalation specimen conc. and collected in a collection pipe in a conc. specimen introducing part to allow the same to pass through a capillary column along with carrier gas.

SOLUTION: A capillary column 12 has a coating layer composed of an inactive porous polymer on its inner wall surface and allows an exhalation specimen A to pass to separate dimethyl sulfide and isoprene contained in the exhalation specimen A. A conc. specimen introducing part 16 separates the exhalation specimen A adsorbed on the inside of a collection pipe 14. A carrier gas control part 18 allows the exhalation specimen A separated by the concn. specimen introducing part 16 to pass through the capillary column 12 by carrier gas C. A detection part 20 detects dimethyl sulfide and isoprene separated from the capillary column 12. By this constitution, a slight component in exhalation can be easily analyzed and separated.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-62414

(43)公開日 平成10年(1998)3月6日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 1 N 33/497
30/88

識別記号 庁内整理番号

F I
G 0 1 N 33/497
30/88

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平8-231372

(22)出願日 平成8年(1996)8月13日

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 13 頁)

(71)出願人 000002082

スズキ株式会社

静岡県浜松市高塚町300番地

(71)出願人 596128861

竹中 章

京都府京都市左京区北白川山田町37番地5
号

(72) 発明者 竹中 章

京都府京都東京区北白川

东部附录

卷一
自序

井埋士 高橋 勇

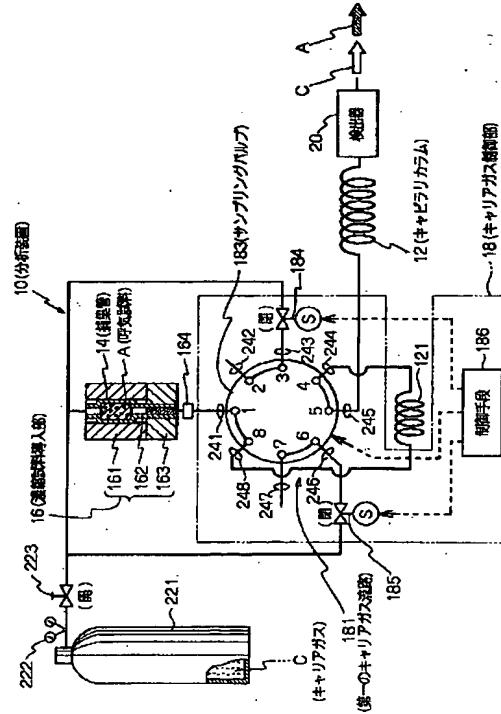
装置及方法

(54) 【発明の名称】 呼気中硫化ジメチル又はイソブレン分析装置及び方法

(57) 【要約】

【課題】 呼気中の硫化ジメチル又はイソプレンを分析する。

【解決手段】 分析装置10は、不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するとともに呼気試料Aを通過させて呼気試料Aに含まれる硫化ジメチル又はイソプレンを分離するキャピラリカラム12と、呼気試料Aを内部に吸着させた捕集管14と、捕集管14内に吸着している呼気試料Aを脱離させる濃縮試料導入部16と、濃縮試料導入部16で脱離した呼気試料AをキャリアガスCによってキャピラリカラム12に通過させるキャリアガス制御部18と、キャピラリカラム12によって分離された硫化ジメチル又はイソプレンを検出する検出器20とを備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するとともに呼気試料を通過させて当該呼気試料に含まれる硫化ジメチルを分離するキャピラリカラムと、呼気試料を内部に吸着させた捕集管と、この捕集管内に吸着している呼気試料を脱離させる濃縮試料導入部と、この濃縮試料導入部で脱離した呼気試料をキャリアガスによって前記キャピラリカラムに通過させるキャリアガス制御部と、前記キャピラリカラムによって分離された硫化ジメチルを検出する検出器とを備えた呼気中硫化ジメチル分析装置。

【請求項2】 不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するとともに呼気試料を通過させて当該呼気試料に含まれるイソプレンを分離するキャピラリカラムと、呼気試料を内部に吸着させた捕集管と、この捕集管内に吸着している呼気試料を脱離させる濃縮試料導入部と、この濃縮試料導入部で脱離した呼気試料をキャリアガスによって前記キャピラリカラムに通過させるキャリアガス制御部と、前記キャピラリカラムによって分離されたイソプレンを検出する検出器とを備えた呼気中イソプレン分析装置。

【請求項3】 請求項1記載の呼気中硫化ジメチル分析装置において、

8~12 [m] の長さの前記キャピラリカラムを用いた場合は、前記キャピラリカラムの温度を125~140 [°C] とし、前記キャリアガスの流量を3~6 [ml/min.] とし、

20~30 [m] の長さの前記キャピラリカラムを用いた場合は、

前記キャピラリカラムの温度を80~105 [°C] とし、前記キャリアガスの流量を2~25 [ml/min.] とする、又は、

前記キャピラリカラムの温度を105~115 [°C] とし、前記キャリアガスの流量を2~10 [ml/min.] とする、呼気中硫化ジメチル分析方法。

【請求項4】 請求項2記載の呼気中イソプレン分析装置において、

8~12 [m] の長さの前記キャピラリカラムを用いた場合は、前記キャピラリカラムの温度を20~140 [°C] とし、前記キャリアガスの流量を2~10 [ml/min.] とし、

20~30 [m] の長さの前記キャピラリカラムを用いた場合は、

前記キャピラリカラムの温度を80~150 [°C] とし、前記キャリアガスの流量を2~25 [ml/min.] とする、呼気中イソプレン分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、医療分野においてガスクロマトグラフィーを用いて呼気中に含まれる硫化

ジメチル又はイソプレンを分析する、呼気中硫化ジメチル又はイソプレン分析装置及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば特開平6-58919号公報に記載されている如く、被検者の呼気を採取して分析を行う呼気分析装置が開発されている。呼気分析装置は、例えば、医療分野における臨床検査用の呼気分析や患者の病態の監視、産業分野における作業環境の測定や室内環境の測定、警察分野における飲酒運転取締まりや麻薬取締まり、消防分野における火災原因調査、健康産業分野における健康管理等、広範な分野にて使用されるものである。

【0003】 この呼気分析装置は、ガスクロマトグラフィーを用いたものであり、装置本体に付設され外周部がヒータで被覆された長さ1.5m程度の呼気採取管と、呼気採取管の端部に四方電磁バルブを介して各々接続された2本のキャリアガス流路と、この四方電磁バルブに接続された空気ボンベと、各キャリアガス流路の一部を区画して設けられたサンプル計量部とを備えている。

【0004】 この各サンプル計量部の下流側には三方電磁バルブおよび排気管を介して接続された呼気導入用ポンプ(吸引ポンプ)が装備されている。また、前述した各三方電磁バルブに各々並列に且つ相互に独立して接続された2つの分離カラム等を備えている。

【0005】 そして、被検者から呼気を採取して分析を行う場合には、被検者が呼気採取管の内部へ呼気を吐出すると、呼気採取管へ吐出された呼気が呼気導入用ポンプにより装置外部へ排出される一方、呼気の一部が呼気試料として各サンプル計量部に充満される。次いで、各サンプル計量部に空気ボンベからキャリアガスを送り込むと、各計量部に充満されている呼気試料が各分離カラムへ送り込まれた後、各呼気試料は、各成分ガスの保持時間の違いにより分離される。この後、所定の演算処理により呼気分析が行われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 硫化ジメチルの呼気中濃度は、肝硬変等で増加すると言われている。イソプレンはコレステロールの前駆体であり、その呼気中濃度は糖尿病、高血圧症、胆石、動脈硬化等で増加すると考えられる。しかしながら、従来の呼気分析装置では、次の理由により、これらの成分を分析できないという問題があった。

【0007】 ①. 従来の呼気分析装置では、分析できる成分の限界が最小でもng/mLオーダである。そのため、比較的高濃度のイソプレンは分析できるものの、硫化ジメチル等はpg/mLオーダの低濃度であるため分析できない。②. 硫化ジメチル及びイソプレンにペンタン及びエタノールを加えたこれらの成分の保持時間は極めて近接しているので、これらの成分を分離することが困難である。

【0008】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、かかる従来例の有する不都合を改善し、呼気中に含まれる硫化ジメチル又はイソブレンを分析できる、呼気中硫化ジメチル又はイソブレン分析装置及び方法（以下、単に「分析装置及び方法」という。）を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る分析装置は、不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するとともに呼気試料を通過させて当該呼気試料に含まれる硫化ジメチル又はイソブレンを分離するキャピラリカラムと、呼気試料を内部に吸着させた捕集管と、この捕集管内に吸着している呼気試料を脱離させる濃縮試料導入部と、この濃縮試料導入部で脱離した呼気試料をキャリアガスによって前記キャピラリカラムに通過させるキャリアガス制御部と、前記キャピラリカラムによって分離された硫化ジメチル又はイソブレンを検出する検出器とを備えたものである。本発明に係る分析方法は、本発明に係る分析装置を使用する方法であり、キャピラリカラムの長さ、キャピラリカラムの温度、キャリアガスの流量等の分析条件を最適化したものである。

【0010】捕集管内に濃縮捕集された呼気試料は、濃縮試料導入部で脱離し、キャリアガスとともにキャピラリカラムを通過する。この呼気試料のキャリアガスに対する濃度は、濃縮されていない呼気試料をキャリアガスとともに流す場合に比べて、はるかに高くなっている。つまり、検出器では、ピークの高い検出値が得られる。したがって、呼気中にわずかしか含まれていない低濃度成分でも、十分に分析可能となる。

【0011】しかし、硫化ジメチル、イソブレン、ペンタン及びエタノールは、互いに保持時間が近接しているので、これらを分離することは容易ではない。そこで、本発明者は、これらの成分の中から硫化ジメチル又はイソブレンを分離するために、いろいろな種類の分離カラムについて実験を重ねた結果、「不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するキャピラリカラム」が最も優れていることを見い出した。不活性な多孔質ポリマーとしては、例えばジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート（Divinylbenzenethyleneglycoldimethacrylate）等が挙げられる。これに加え、本発明者は、ペンタンと硫化ジメチルとは分析条件によって保持時間が逆転することを見い出した。つまり、ペンタンと硫化ジメチルとは、分析条件によっては保持時間が重なりあって分離できなくなるが、分析条件を最適化することによって完全に分離することが可能になる。

【0012】

【発明の実施の形態】図1及び図2は本発明に係る分析装置の一実施形態を示す構成図であり、図1は第一のキ

ヤリアガス流路に切り換えた状態を示し、図2は第二のキャリアガス流路に切り換えた状態を示している。以下、これらの図面を中心に説明する。

【0013】本発明に係る分析装置10は、不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するとともに呼気試料Aを通過させて呼気試料Aに含まれる硫化ジメチル又はイソブレンを分離するキャピラリカラム12と、呼気試料Aを内部に吸着させた捕集管14と、捕集管14内に吸着している呼気試料Aを脱離させる濃縮試料導入部16と、濃縮試料導入部16で脱離した呼気試料AをキャリアガスCによってキャピラリカラム12に通過させるキャリアガス制御部18と、キャピラリカラム12によって分離された硫化ジメチル又はイソブレンを検出する検出器20とを備えている。

【0014】キャピラリカラム12は、例えば、材質が溶融シリカ、内径が0.3～1.0〔mm〕、長さがおよそ10～25〔m〕、コーティング層の膜厚が10～20〔μm〕、コーティング層の材質がジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレートである。キャピラリカラム12の長さは、一般に長いほど分離度が良くなる反面、分析に要する時間も長くなるので、およそ10～25〔m〕が適当である。キャピラリカラム12のキャリアガス導入側には、プレカラム121が設けられている。プレカラム121は、不要成分を除去するためのものであり、例えばヘキサン等の高沸点成分を保持しやすい性質を備えているが、必ずしも必要ではない。

【0015】濃縮試料導入部16は、捕集管14を支持する捕集管支持体161と、呼気試料Aを内部に吸着させる二次濃縮管162と、二次濃縮管162を支持する二次濃縮管支持体163とから構成されている。捕集管支持体161には、捕集管14内に吸着している呼気試料Aを脱離させる第一の加熱手段（図示せず）が内蔵されている。二次濃縮管支持体163には、捕集管14を脱離した呼気試料Aを二次濃縮管内162に吸着させる冷却手段（図示せず）と、二次濃縮管162を加熱して二次濃縮管162内に吸着している呼気試料Aを脱離させる第二の加熱手段（図示せず）とが内蔵されている。例示すれば、第一及び第二の加熱手段は電熱ヒータであり、冷却手段は液体窒素を収容した容器である。

【0016】二次濃縮管162は、内径0.5～1.0mmのキャピラリ管を使用するが、キャピラリカラム12と同材質かつ同特性のものが望ましい。また、二次濃縮管162は、吸着剤の液相をコーティングしたもの用いているので、コーティング等のなされていない素管と比べて、二次濃縮の効率が良い。なお、捕集管14の濃縮率が高い場合等は、二次濃縮管162及び二次濃縮管支持体163を省略してもよい。

【0017】キャリアガス制御部18には、キャリアガスCによって呼気試料Aをキャピラリカラム12に通過させる第一のキャリアガス流路181（図1）と、キャ

リアガスCによってキャピラリカラム12等をページする第二のキャリアガス流路182(図2)と、キャリアガス流路181, 182のどちらか一方に切り換える可能なサンプリングバルブ183とが設けられている。キャリアガス流路181は呼気試料Aをプレカラム121に通過させた後にキャピラリカラム12に通過させるものであり、キャリアガス流路182はプレカラム121及びキャピラリカラム12をそれぞれ別個にページするものである。

【0018】サンプリングバルブ183は、八個のポート1~8を有する、例えばロータリバルブである。図3は、サンプリングバルブ183の一例を示す概略断面図である。図3において、サンプリングバルブ183は、ポート1~8を有する固定体183Aと、連通管a~dを有する回転体183Bと、回転体183Bを回転させるソレノイド等のアクチュエータ(図示せず)とから構成されている。図3〔1〕がキャリアガス流路181に切り換えた状態を示し、図3〔2〕がキャリアガス流路182に切り換えた状態を示している。

【0019】また、キャリアガス制御部18には、キャリアガスCを充填したガスボンベ221が減圧弁222及び手動弁223を介して接続されている。キャリアガスCとしては、空気、水素、窒素、ヘリウム、アルゴン等が一般的に用いられる。ポート1には、濃縮試料導入部16を通過したキャリアガスCをフィルタ164を介して導入する配管241が接続されている。ポート2には、濃縮試料導入部16を通過したキャリアガスCを排出する配管242が接続されている。ポート3には、キャリアガスCを電磁弁184を介して導入する配管243が接続されている。ポート4には、プレカラム121の一端に接続された配管244が接続されている。ポート5には、キャピラリカラム12の一端に接続された配管245が接続されている。ポート6には、キャリアガスCを電磁弁185を介して導入する配管246が接続されている。ポート7には、キャリアガスCを排出する配管247が接続されている。ポート8には、プレカラム121の他端に接続された配管248が接続されている。さらに、キャリアガス制御部18には、サンプリングバルブ183及び電磁弁184, 185のソレノイド等を通電制御する、制御手段186が設けられている。制御手段186は、手動スイッチからなるもの、リレー及びタイマーからなるもの、マイクロコンピュータ及びそのプログラムからなるもの等、どのようなものでもよい。なお、プレカラム121、キャピラリカラム12、サンプリングバルブ183及びこれらの周囲の配管241, …等は、例えば100°C一定に保った恒温槽(図示せず)に収容されている。後述するキャピラリカラム12の温度は、この恒温槽によって設定されるものである。

【0020】検出器20は、水素炎光イオン化検出器(FID)や熱伝導度検出器(TCD)等を用いること

もできる。

【0021】次に、分析装置10の動作を説明する。

【0022】まず、図4に示す呼気濃縮捕集装置80を用いて、捕集管14に呼気試料Aを吸着させておく。呼気濃縮捕集装置80は、呼気A'が満たされたテドラー・バッグ82と、テドラー・バッグ82内に連通する捕集管14と、テドラー・バッグ82内の呼気A'を捕集管14を通して吸引するポンプ84と、捕集管14を通過する呼気A'の積算流量fを測定する積算流量計86と、テドラー・バッグ82内の呼気A'の圧力pを測定する圧力計88と、圧力計88で測定された呼気A'の圧力pが一定値p_f以下となった場合にポンプ84を停止させる主制御部90と、捕集管14の温度Tを一定にする恒温器92と、捕集管14とポンプ84との間の呼気A'の流路に設けられた水分吸収フィルタ94とを備えている。テドラー・バッグ82、圧力計88のT字管881、捕集管14、水分吸収フィルタ94、ポンプ84及び積算流量計86は、可撓性チューブ95a~95eによって、それぞれ連結されている。

【0023】捕集管14内には、呼気試料Aを吸着する吸着剤141が充填されている。テドラー・バッグ82は、呼気吐出口821及び呼気吹込口822を有している。呼気吐出口821及び呼気吹込口822には、特に図示しないが、手動により開閉自在のストップバルブが設けられている。予め被検者は、呼気吹込口822を使い捨てマウスピース823を取付け、マウスピース823に口を当てて、呼気A'をテドラー・バッグ82内に吹き込んでおく。積算流量計86は、マスフローメータ等の一般的な気体用流量計である。圧力計88は、例えば、圧電素子に圧力を加えると電圧が生じる圧電効果を利用したものであり、呼気A'の圧力pに対応する電気信号を主制御部90へ出力する。主制御部90は、例えば、CPU, ROM, RAM, 入出力インターフェース等からなるマイクロコンピュータと、ROM等に格納されたコンピュータプログラムとから構成される。主制御部90の動作は、圧力計88から出力された呼気A'の圧力pが一定値p_f以下となった場合にポンプ84を停止させるとともに、図示しない報知用のブザー、ランプ等を駆動するよう、プログラムされている。実験によれば、吸引中の圧力pは、例えば-0.05kgf/cm²であり、吸引終了時の圧力p(すなわち一定値p_f)は、例えば-0.3~-0.4kgf/cm²である。恒温器92は、加熱冷却部96と、温度制御部97とから構成されている。加熱冷却部96は、上側98と下側99とに分割でき、上側98と下側99とで捕集管14を挟持するようになっている。したがって、加熱冷却部96に対して捕集管14を容易に着脱できる。上側98は、断熱材981、伝熱材982等から構成されている。下側99は、断熱材991、伝熱材992、ペルチェ素子993、放熱フィン994等から構成されている。伝熱材982, 992及

30
30
40
40

50

び放熱フィン994は、アルミニウム製である。伝熱材992の内部には、熱電対971が埋設されている。熱電対971は、伝熱材992すなわち捕集管14の温度Tに対応する電圧を温度制御部97へ出力する。温度制御部97は、例えば、CPU, ROM, RAM, 入出力インターフェース等からなるマイクロコンピュータと、ROM等に格納された温度制御用コンピュータプログラムと、直流電圧電源とから構成される。温度制御部97の動作は、熱電対971から出力された捕集管14の温度Tが一定値T_cになるように、ペルチェ素子993を通電制御するものである。また、一定値T_cが室温以上である場合は、ペルチェ素子993の代わりに、単なる電熱ヒータ等を用いてもよい。水分吸収フィルタ94の内部には、シリカゲル、炭酸カルシウム等の吸湿材941が充填されている。

【0024】ポンプ84が作動すると、呼気A'がテドラー・バック82から捕集管14を通って吸引される。これにより、呼気成分Aが、捕集管14の吸着剤141に濃縮捕集される。このとき、圧力計88では吸引時の圧力pが測定され、積算流量計86では積算流量fが測定されている。テドラー・バック82内が空になれば、圧力pが一定値p_fに達するため、主制御部90がポンプ84を停止させる。吸引終了時の積算流量fは、積算流量計86から主制御部90へ出力されるので、捕集管14に濃縮した呼気A'の量もわかる。

【0025】統いて、捕集管14を濃縮試料導入部16に装着し、捕集管14を例えば250℃に加熱するとともに、二次濃縮管162を例えば-130~-180℃に冷却し、かつ、キャリアガス流路181(図1)を選択してキャリアガスCを捕集管14から二次濃縮管162へ通過させる。すると、呼気試料Aは、捕集管14を脱離して、さらに濃縮されて二次濃縮管162に吸着する。

【0026】二次濃縮管162への呼気試料Aの吸着が完了すると、二次濃縮管162を例えば190℃に加熱する。このとき、キャリアガスCの節約のため電磁弁184, 185は閉となっているので、キャリアガスCは、濃縮試料導入部16→フィルタ164→ポート1→ポート8→プレカラム121→ポート4→ポート5→キャピラリカラム12→検出器20→排出と流れる。呼気試料AもキャリアガスCとともに流れ、プレカラム121、キャピラリカラム12及び検出器20を通過する。呼気試料Aに含まれる各成分は、プレカラム121及びキャピラリカラム12で分離されることにより、時間的な差をもって検出器20で検出される。検出器20では、呼気試料Aを注入してから各成分の分別帯が出るまでのキャリアガスCの容積(保持容量)又はその時間(保持時間)により定性分析が行なわれ、ピーク面積又はピーク高さから定量分析が行われる。

【0027】分析装置10によれば、濃縮試料導入部16によって濃縮された呼気試料Aを用いているので、呼

気中にpg/mLオーダしか含まれていない硫化ジメチル等の低濃度成分でも十分に分析することができる。

【0028】分析装置10では、例えば、硫化ジメチル又はイソブレンが約6分で検出されると、ヘキサンは約30分で検出される。したがって、硫化ジメチル又はイソブレンのみを分析する場合には、硫化ジメチル又はイソブレンを検出した後の分析は不要である。所望の成分の分析が終了すると、制御手段186によってキャリアガス流路181(図1)からキャリアガス流路182(図2)に切り換える。このとき、電磁弁184, 185は開となるので、キャリアガスCは、①濃縮試料導入部16→フィルタ164→ポート1→ポート2→排出、②電磁弁184→ポート3→ポート4→プレカラム121→ポート8→ポート7→排出、③電磁弁185→ポート6→ポート5→キャピラリカラム12→検出器20→排出、と三方に分岐して流れる。これにより、濃縮試料導入部16、プレカラム121、キャピラリカラム12、検出器20等がページされる。

【0029】このとき、プレカラム121及びキャピラリカラム12をそれぞれ別個にページするので、プレカラム121及びキャピラリカラム12を連通させたままページする方式に比べて、短時間でページが終了する。したがって、分析時間を短縮できるという効果がある。

【0030】なお、上記実施形態は、いうまでもなく一例にすぎず、本発明を限定するものではない。例えば、サンプリングバルブ183は、電磁弁の切り換えにより流路を切り換えるものとしてもよい。濃縮試料導入部16及び検出器20を制御する機能を制御手段186に付与することにより、分析装置10の完全自動化を図るようにもよい。

【0031】図5は、分離度Rの定義を説明するためのクロマトグラムである。ここで、溶出する成分A, Bについて、保持時間をt_{rA}, t_{rB}、ピークすそ幅をW_A, W_Bとする。すると、分離度Rは、 $R = 2(t_{rB} - t_{rA}) / (W_A + W_B)$ で与えられる。R=1では、すそで2%の重なりが生ずる。R=1.5では、ほぼ完全分離が可能である。R=2では、ピークAとピークBとの間にもう一つのピークがあつても分離が可能である。

【0032】図6は、本実施形態で用いる分離度R₁₂, R₂₃, R₃₄を説明するためのクロマトグラムである。図中、Eはエタノール、Dは硫化ジメチル、Pはペンタン、Iはイソブレンのピークを指す(以下のクロマトグラムでも同じ)。ペンタンと硫化ジメチルとは条件によって保持時間が逆転する。図6 [a] はペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも長い場合であり、図6

[b] はペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも短い場合である。図6から明らかなように、R₁₂はエタノールと硫化ジメチル又はペンタンとの分離度を示し、R₂₃は硫化ジメチルとペンタンとの分離度を示し、R₃₄は硫

化ジメチル又はペンタンとイソプレンとの分離度を示す。このように、硫化ジメチルとペンタンとの保持時間の逆転は、分離度 R_{23} の算出には影響がない。

【0033】次に、長さ10 [m] のキャピラリカラム12を用いた場合について、キャピラリカラムの温度、キャリアガスの流量等の分析条件の最適化を行った結果について説明する。図7は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図8は、キャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図9は、キャピラリカラムの温度を130 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図10は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の分離度を示すグラフである。図11は、キャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。図12は、キャピラリカラムの温度を130 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。図13は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の分離度を示すグラフである。図14は、キャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合の各成分の保持時間のことをいう。図14は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定、かつキャピラリカラムの温度を90 [°C] 一定とした場合のクロマトグラムである。図15は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定、かつキャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合のクロマトグラムである。図16は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定、かつキャピラリカラムの温度を130 [°C] 一定とした場合のクロマトグラムである。図17は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定、かつキャピラリカラムの温度を150 [°C] 一定とした場合のクロマトグラムである。

【0034】 [硫化ジメチルの分析]

【0035】キャピラリカラムの温度は、図10に示すように、125 ~ 140 [°C] が好ましく、130 [°C] がより好ましい。この温度範囲では、図13に示すように硫化ジメチルの保持時間がペンタンよりも長くなっているので、図6 [b] のクロマトグラムとなる。したがって、 R_{23} はペンタンと硫化ジメチルとの分離度であり、 R_{34} は硫化ジメチルとイソプレンとの分離度である。硫化ジメチルを明確に分離するためには、 R_{23} 及び R_{34} がともに一定以上必要である。下限値を125 [°C] としたのは、図10に示すように、125 [°C] 以下では R_{23} が1.3 以下となってしまうからである。上限値を140 [°C] としたのは、図10に示すように、140 [°C] 以上では R_{34} が1.3 以下となってしまうからである。

上では R_{34} が1.3 以下となってしまうからである。

【0036】キリヤアガスの流量は、図12に示すように、3 ~ 6 [ml/min.] が好ましく、5 [ml/min.] がより好ましい。図12の温度条件130 [°C] では、図13に示すように硫化ジメチルの保持時間がペンタンよりも長くなっているので、図6 [b] のクロマトグラムとなる。したがって、 R_{23} はペンタンと硫化ジメチルとの分離度であり、 R_{34} は硫化ジメチルとイソプレンとの分離度である。硫化ジメチルを明確に分離するためには、 R_{23} 及び R_{34} がともに一定以上必要である。下限値を3 [ml/min.] としたのは、図12に示すように、3 [ml/min.] 以下では R_{23} が1.4 以下となってしまうからである。上限値を6 [ml/min.] としたのは、図12に示すように、6 [ml/min.] 以上では R_{23} が1.4 以下となってしまうからである。

【0037】 [イソプレンの分析]

【0038】キャピラリカラムの温度は、図10に示すように、20 ~ 140 [°C] が好ましく、30 ~ 130 [°C] がより好ましい。この温度範囲では、図13に示すように、イソプレンの保持時間が硫化ジメチル又はペンタンよりも常に長くなっているので、図6 [a] 又は図6 [b] のクロマトグラムとなる。したがって、 R_{34} はイソプレンと硫化ジメチル又はペンタンとの分離度である。イソプレンを明確に分離するためには、 R_{34} が一定以上必要である。下限値を20 [°C] (室温) としたのは、図7に示すように、温度を低くしても保持時間が長くなるだけで、イソプレンと他の成分との分離に影響はないと考えられるからである。上限値を140 [°C] としたのは、図10に示すように、140 [°C] 以上では R_{34} が1.3 以下となってしまうからである。

【0039】キリヤアガスの流量は、図12に示すように、2 ~ 10 [ml/min.] が好ましく、6 [ml/min.] がより好ましい。図12の温度条件130 [°C] では、図13に示すように硫化ジメチルの保持時間がペンタンよりも長くなっているので、図6 [b] のクロマトグラムとなる。したがって、 R_{34} は硫化ジメチルとイソプレンとの分離度である。イソプレンを明確に分離するためには、 R_{34} が一定以上必要である。下限値を2 [ml/min.] としたのは、図12に示すように、2 [ml/min.] 以下では R_{34} が1.6 以下となってしまうからである。上限値を10 [ml/min.] としたのは、図12に示すように、10 [ml/min.] 以上では R_{34} が1.6 以下となってしまうからである。

【0040】次に、長さ25 [m] のキャピラリカラム12を用いた場合について、キャピラリカラムの温度、キャリアガスの流量等の分析条件の最適化を行った結果について説明する。図18は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図19は、キャピラリカラムの温度を100 [°C] 一定とし

た場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図20は、キャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。図21は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の分離度を示すグラフである。図22は、キャピラリカラムの温度を100 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。図23は、キャピラリカラムの温度を110 [°C] 一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。図24は、キャリアガスの流量を5 [ml/min.] 一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の相対保持時間を示すグラフである。ここでいう相対保持時間とは、エタノールの保持時間を‘1’とした場合の各成分の保持時間のことをいう。

【0041】 [硫化ジメチルの分析]

【0042】 キャピラリカラムの温度は、図21に示すように、80~115 [°C] が好ましく、90~110 [°C] がより好ましい。この温度範囲では、図24に示すようにペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも長くなっているので、図6 [a] のクロマトグラムとなる。したがって、R₁₂はエタノールと硫化ジメチルとの分離度であり、R₂₃は硫化ジメチルとペンタンとの分離度である。硫化ジメチルを明確に分離するためには、R₁₂及びR₂₃がともに一定以上必要である。下限値を80 [°C] としたのは、図21に示すように、80 [°C] 以下では、R₁₂が1.5以下となる傾向が認められるからである。上限値を115 [°C] としたのは、図21に示すように、115 [°C] 以上ではR₂₃が1.6以下となってしまうからである。

【0043】 キリヤガスの流量は、キャピラリカラムの温度が80~105 [°C] の範囲と105~115 [°C] の範囲とに分けて異ならせることが好ましい。キャピラリカラムの温度が80~105 [°C] では、図22に示すように、キリヤガスの流量は、2~25 [ml/min.] が好ましく、5~20 [ml/min.] がより好ましい。図22の温度条件100 [°C] では、図24に示すようにペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも長くなっているので、図6 [a] のクロマトグラムとなる。したがって、R₁₂はエタノールと硫化ジメチルとの分離度であり、R₂₃は硫化ジメチルとペンタンとの分離度である。硫化ジメチルを明確に分離するためには、R₁₂及びR₂₃がともに一定以上必要である。下限値を2 [ml/min.] としたのは、2 [ml/min.] 以下では十分な信号強度が得られなくなるからである。上限値を25 [ml/min.] としたのは、図22に示すように、25 [ml/min.] 以上ではR₂₃が1.5以下となる傾向が認められるからである。キャピラリカラムの温度が105~115 [°C] では、図23に示すよう

に、キリヤガスの流量は、2~10 [ml/min.] が好ましく、5 [ml/min.] がより好ましい。図23の温度条件110 [°C] でも、図24に示すようにR₁₂はエタノールと硫化ジメチルとの分離度であり、R₂₃は硫化ジメチルとペンタンとの分離度である。硫化ジメチルを明確に分離するためには、R₁₂及びR₂₃がともに一定以上必要である。下限値を2 [ml/min.] としたのは、2 [ml/min.] 以下では十分な信号強度が得られなくなるからである。上限値を10 [ml/min.] としたのは、図23に示すように、10 [ml/min.] 以上ではR₂₃が1.4以下となるからである。

【0044】 [イソブレンの分析]

【0045】 キャピラリカラムの温度は、図21に示すように、80~150 [°C] が好ましく、90~110 [°C] がより好ましい。この温度範囲では、図24に示すように、イソブレンの保持時間が硫化ジメチル又はペンタンよりも常に長くなっているので、図6 [a] 又は図6 [b] のクロマトグラムとなる。したがって、R₃₄はイソブレンと硫化ジメチル又はペンタンとの分離度である。イソブレンを明確に分離するためには、R₃₄が一定以上必要である。下限値を80 [°C] としたのは、図21に示すように、80 [°C] 以下では、R₃₄が1.5以下となる傾向が認められるからである。上限値を150 [°C] としたのは、図21に示すように、150 [°C] 以上ではR₃₄が1.6以下となってしまうからである。

【0046】 キリヤガスの流量は、図22に示すように、2~25 [ml/min.] が好ましく、5~20 [ml/min.] がより好ましい。図22の温度条件100 [°C] では、図24に示すようにペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも長くなっているので、図6 [a] のクロマトグラムとなる。したがって、R₃₄はペンタンとイソブレンとの分離度である。イソブレンを明確に分離するためには、R₃₄が一定以上必要である。下限値を2 [ml/min.] としたのは、2 [ml/min.] 以下では、十分な信号強度が得られなくなるからである。上限値を25 [ml/min.] としたのは、図22に示すように、25 [ml/min.] 以上ではR₃₄が1.6以下となる傾向が認められるからである。

【0047】 以上、長さ10 [m] 及び長さ25 [m] のキャピラリカラム12を用いた場合について、分析条件の最適化を行った結果について説明した。これらのキャピラリカラム12の長さの差に基づくキャピラリカラム12の分離性能の差を考慮すると、長さ8~12 [m] のキャピラリカラム12についても、前述の分析条件によって長さ10 [m] のキャピラリカラム12とほぼ同様の結果が得られ、長さ20~30 [m] のキャピラリカラム12についても、前述の分析条件によって長さ25 [m] のキャピラリカラム12とほぼ同様の結果が得られると考えられる。

【0048】

【発明の効果】請求項1又は2記載の分析装置によれば、不活性な多孔質ポリマーからなるコーティング層を内壁面に有するキャピラリカラムを用いるとともに、捕集管内に濃縮捕集された呼気試料を濃縮試料導入部で脱離させ、この呼気試料をキャリアガスによってキャピラリカラムに通過させるようにしたので、呼気中にわずかしか含まれていない硫化ジメチルでも十分に分析することができるとともに、互いに保持時間が近い硫化ジメチル、イソブレン、ペンタン及びエタノールを容易に分離することができるので、硫化ジメチル又はイソブレンを検出できる。

【0049】請求項3又は4記載の分析方法によれば、キャピラリカラムの長さ、キャピラリカラムの温度、キャリアガスの流量等の分析条件を最適化したことにより、硫化ジメチル又はイソブレンの検出精度を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る分析装置の一実施形態を示す構成図であり、第一のキャリアガス流路に切り換えた状態を示している。

【図2】本発明に係る分析装置の一実施形態を示す構成図であり、第二のキャリアガス流路に切り換えた状態を示している。

【図3】図1及び図2の分析装置におけるサンプリングバルブの一例を示す概略断面図であり、図3〔1〕が第一のキャリアガス流路に切り換えた状態を示し、図3〔2〕が第二のキャリアガス流路に切り換えた状態を示している。

【図4】呼気濃縮捕集装置の一例を示す断面構成図である。

【図5】分離度Rの定義を説明するためのクロマトグラムである。

【図6】図10～図12及び図21～図23で用いる分離度 R_{12} 、 R_{23} 、 R_{34} を説明するためのクロマトグラムであり、図6〔a〕はペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも長い場合であり、図6〔b〕はペンタンの保持時間が硫化ジメチルよりも短い場合である。

【図7】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図8】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を110[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図9】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を130[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図10】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピ

ラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の分離度を示すグラフである。

【図11】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を110[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。

【図12】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を130[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。

【図13】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の相対保持時間を示すグラフである。

【図14】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定、かつキャピラリカラムの温度を90[°C]一定とした場合のクロマトグラムである。

【図15】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定、かつキャピラリカラムの温度を110[°C]一定とした場合のクロマトグラムである。

【図16】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定、かつキャピラリカラムの温度を130[°C]一定とした場合のクロマトグラムである。

【図17】本発明の一実施形態の長さ10[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定、かつキャピラリカラムの温度を150[°C]一定とした場合のクロマトグラムである。

【図18】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図19】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を100[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図20】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を110[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の保持時間を示すグラフである。

【図21】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/min.]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の分離度を示すグラフである。

【図22】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を100[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する

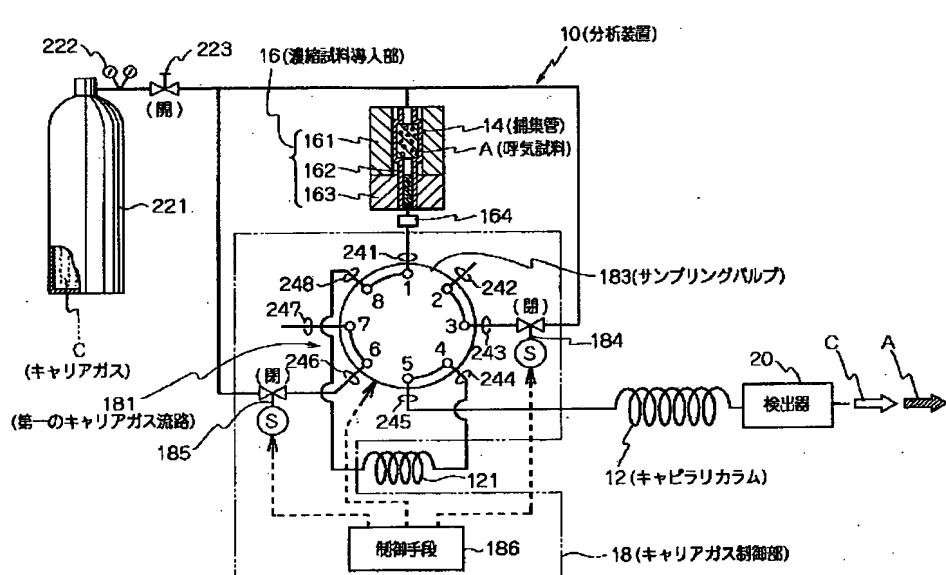
各成分の分離度を示すグラフである。

【図23】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャピラリカラムの温度を110[°C]一定とした場合の、キャリアガスの流量に対する各成分の分離度を示すグラフである。

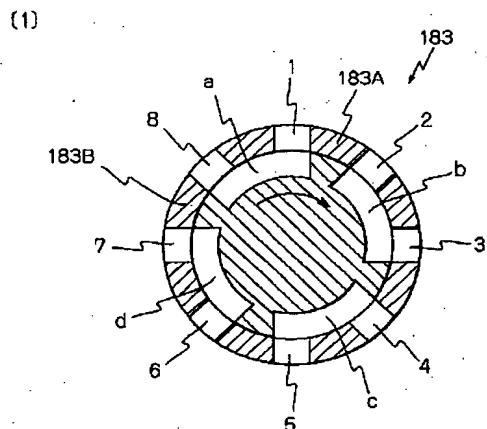
【図24】本発明の一実施形態の長さ25[m]のキャピラリカラムにおける、キャリアガスの流量を5[ml/miⁿ]一定とした場合の、キャピラリカラムの温度に対する各成分の相対保持時間を示すグラフである。

* 【符号の説明】
 10 分析装置
 12 キャピラリカラム
 14 捕集管
 16 濃縮試料導入部
 18 キャリアガス制御部
 20 検出器
 A 呼気試料
 C キャリアガス

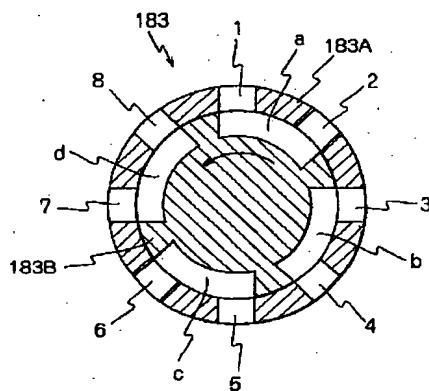
【図1】



【図3】

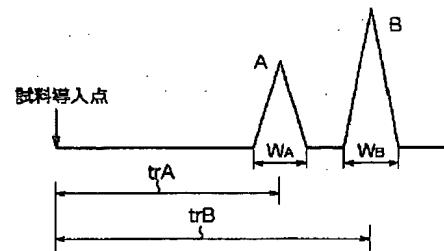


(2)

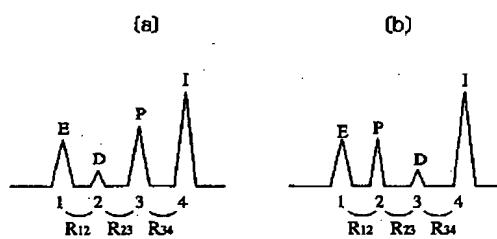


【図5】

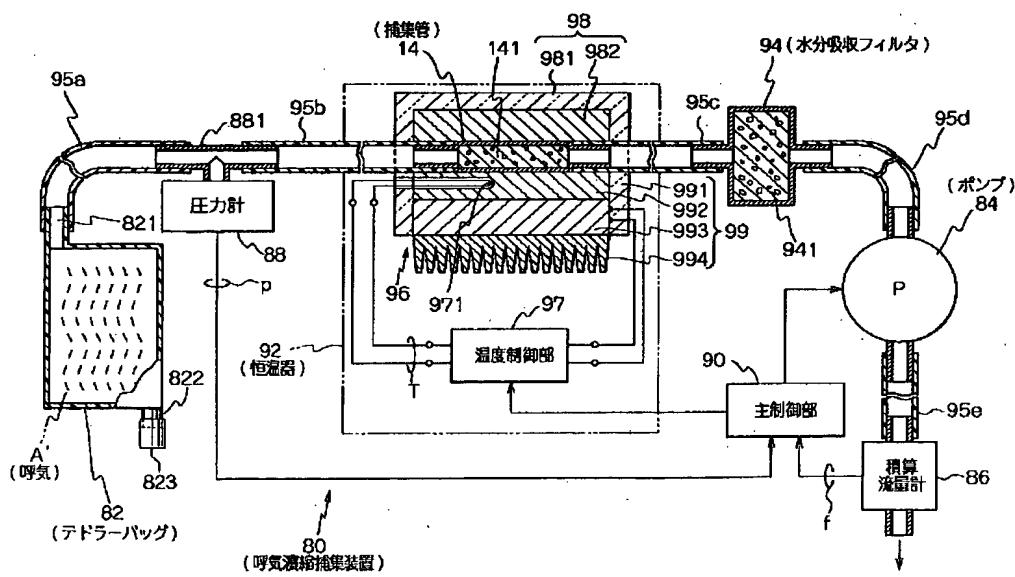
$$R = \frac{2(\text{tr}B - \text{tr}A)}{W_A + W_B}$$



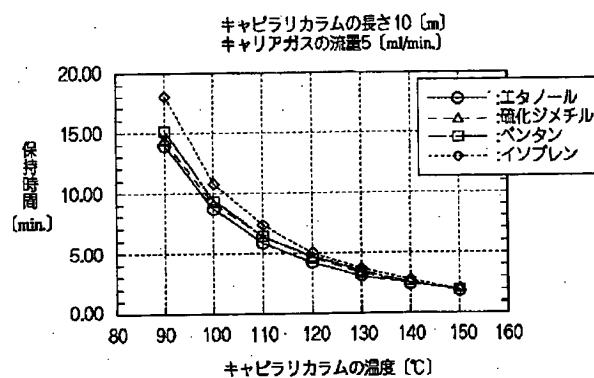
【図6】



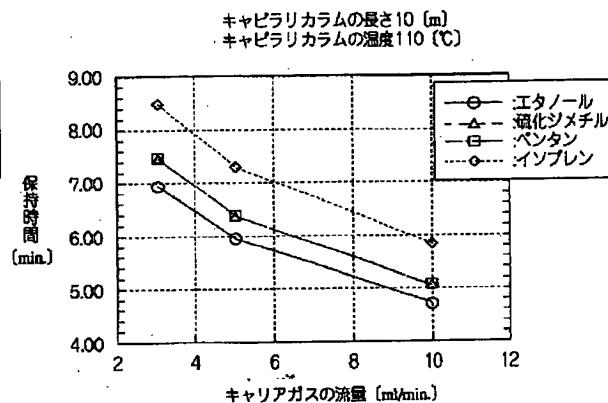
【图4】



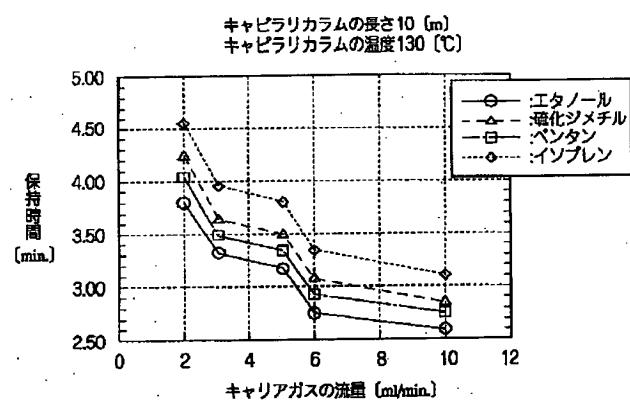
【図 7】



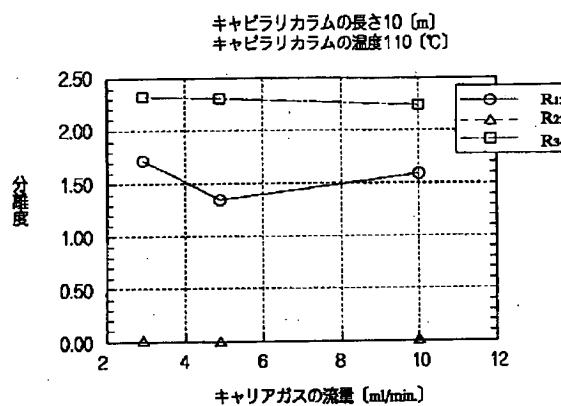
【図 8】



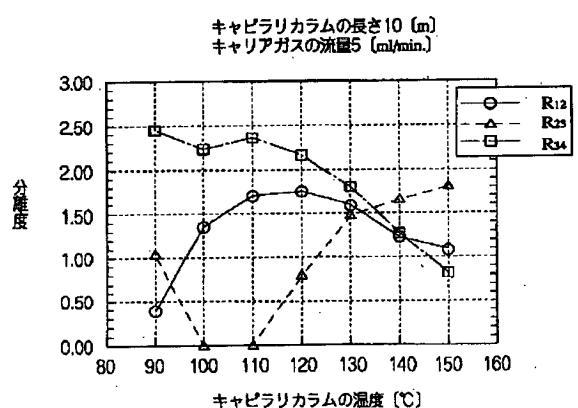
【図 9】



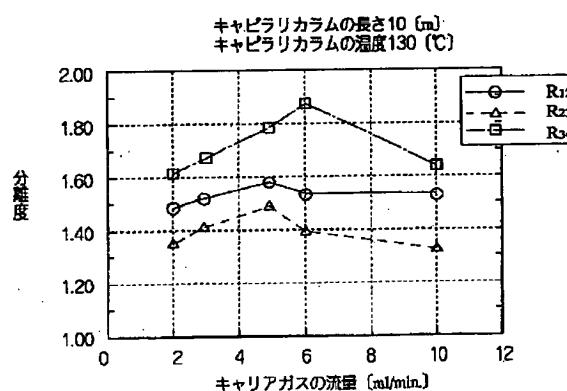
【図 11】



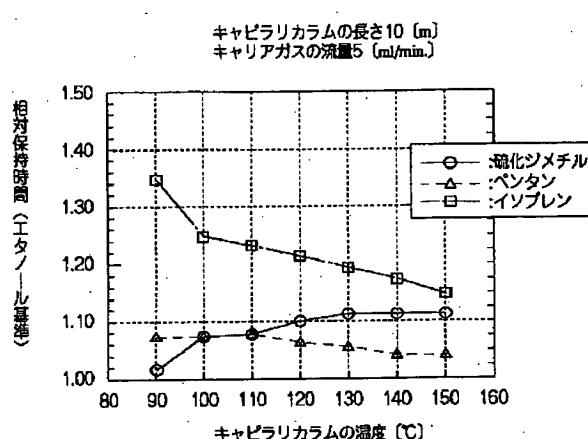
【図 10】



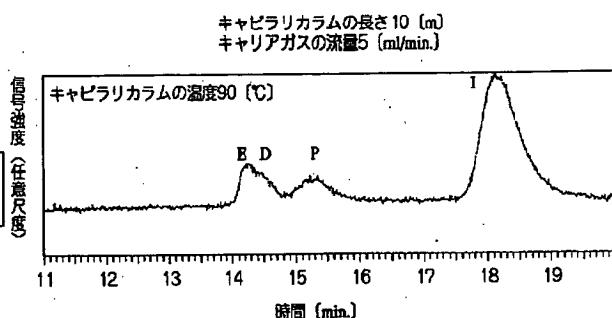
【図 12】



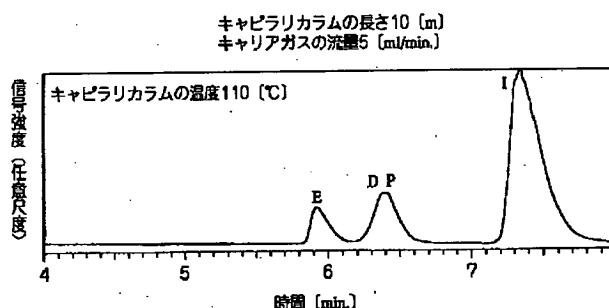
【図13】



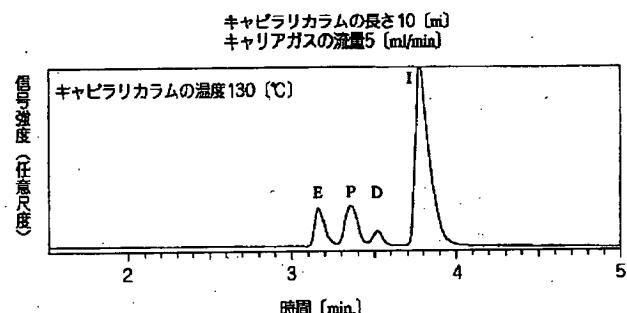
【図14】



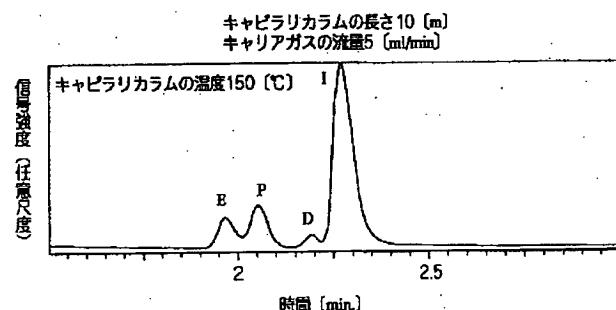
【図15】



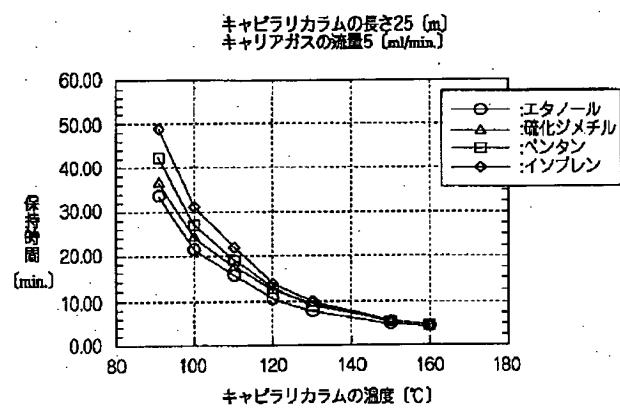
【図16】



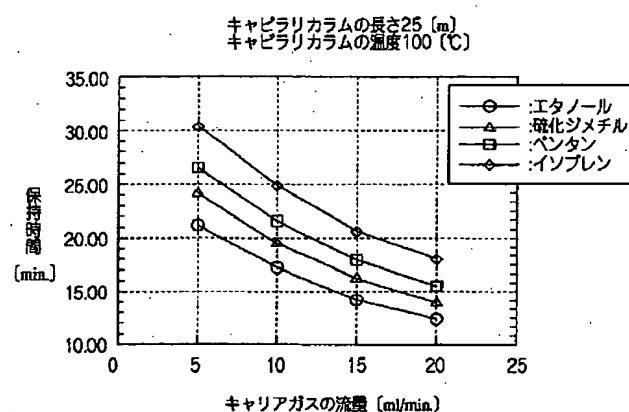
【図17】



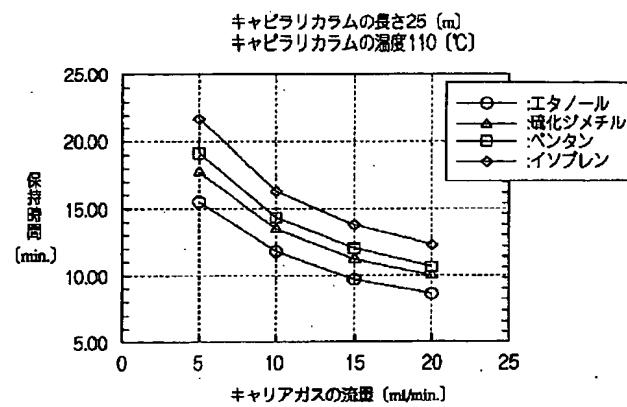
【図18】



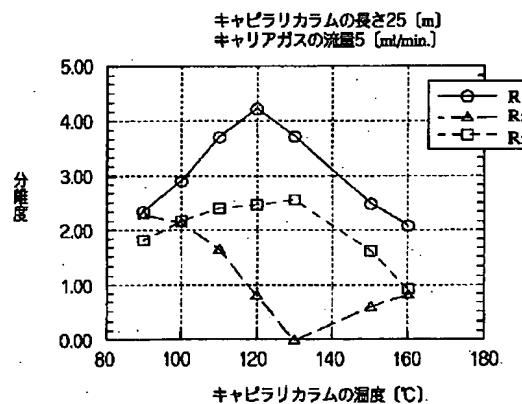
【図19】



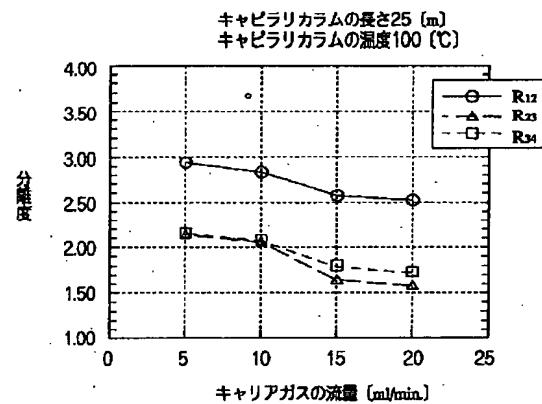
【図20】



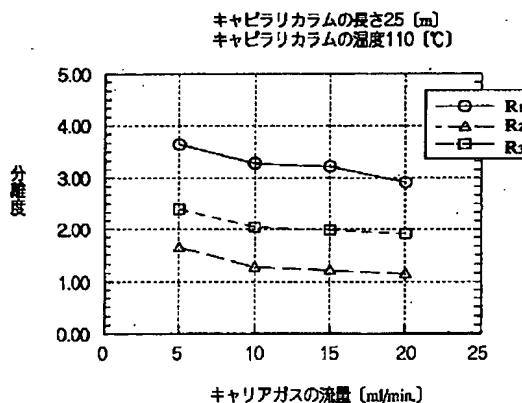
【図21】



【図22】



【図23】



【図24】

